



Handwritten signature

PATENT APPLICATION

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of

Docket No: Q68095

Kazumi NAITO

Appln. No.: 10/043,102

Group Art Unit: 1742

Confirmation No.: 6751

Examiner: Ngoclan Thi MAI

Filed: January 14, 2002

For: NIOBIUM POWDER, ITS SINTERED BODY, AND CAPACITOR COMPRISING THE SAME

SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENT

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

Submitted herewith is a certified copy of the priority document on which a claim to priority was made under 35 U.S.C. § 119. The Examiner is respectfully requested to acknowledge receipt of said priority document.

Respectfully submitted,

Abraham J. Rosner
Registration No. 33,276

SUGHRUE MION, PLLC
Telephone: (202) 293-7060
Facsimile: (202) 293-7860

WASHINGTON OFFICE

23373

CUSTOMER NUMBER

Enclosures: Japan 11-201058

Date: September 27, 2004

English Translation of the Cover Sheet

JAPAN PATENT OFFICE

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

Date of Application: July 15, 1999

Application Number: Japanese Patent Application
11-201058
[JP1999-201058]

Applicant: SHOWA DENKO K.K.

June 7, 2004

Commissioner,
Japan Patent Office Yasuo Imai

Certificate Issuance No. 2004-3048843

BEST AVAILABLE COPY

Kazumi, NAITO Q68095
Filed: January 14, 2002 A/U: 1742
Serial No. 10/043,102 Conf. No.: 6751
SUGHRUE Tel. No. 202-293-7060
SUGHRUE Ref No.: Q81184
For: NIOBIUM POWDER, ITS SINTERED BODY,
AND CAPACITOR COMPRISING THE SAME
1 of 1

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 1 9 9 9 年 7 月 1 5 日
Date of Application:

出 願 番 号 平成 1 1 年 特 許 願 第 2 0 1 0 5 8 号
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 1 9 9 9 - 2 0 1 0 5 8]

出 願 人 昭和 電 工 株 式 会 社
Applicant(s):

CERTIFIED COPY OF
PRIORITY DOCUMENT

2 0 0 4 年 6 月 7 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫

出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 0 4 8 8 4 3

【書類名】 特許願

【整理番号】 11H110149

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01G 9/00

【発明者】

 【住所又は居所】 千葉県千葉市緑区大野台一丁目 1 番 1 号 昭和電工株式会社
 会社 総合研究所内

 【氏名】 内藤 一美

【特許出願人】

 【識別番号】 000002004

 【住所又は居所】 東京都港区芝大門 1 - 1 3 - 9

 【氏名又は名称】 昭和電工株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100094237

 【住所又は居所】 東京都港区芝大門 1 - 1 3 - 9

 【氏名又は名称】 矢口 平

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 010227

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 要約書 1

 【包括委任状番号】 9702281

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ニオブ粉、それを使用した焼結体およびそれを使用したコンデンサ

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 窒化量が 5 0 0 重量 p p m 以上で 7 0 0 0 重量 p p m 以下であって、平均粒径が 0 . 2 μ m 以上で 3 μ m 未満であるニオブ粉。

【請求項 2】 ニオブ粉を用いた焼結体において、比漏れ電流値が 4 0 0 [p A / (μ F \cdot V)] 以下である焼結体。

【請求項 3】 請求項 1 記載のニオブ粉を用いた焼結体。

【請求項 4】 4 0 0 [p A / (μ F \cdot V)] 以下である比漏れ電流値を有する請求項 3 記載の焼結体。

【請求項 5】 2 0 0 [p A / (μ F \cdot V)] 以下である比漏れ電流値を有する請求項 3 記載の焼結体。

【請求項 6】 請求項 2 ～ 5 のうちいずれかひとつに記載の焼結体を一方の電極とし、その表面上に形成された誘電体と、他方の電極とから構成されたコンデンサ。

【請求項 7】 電解酸化により形成した酸化ニオブを誘電体として有することを特徴とする請求項 6 記載のコンデンサ。

【発明の詳細な説明】**【 0 0 0 1 】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、比漏れ電流特性の良好なコンデンサ用ニオブ粉、それを用いた焼結体、その焼結体を用いたコンデンサに関するものである。

【 0 0 0 2 】**【従来の技術】**

携帯電話やパーソナルコンピューター等の電子機器に使用されるコンデンサは、小型大容量のものが望まれている。このようなコンデンサの中でもタンタルコンデンサは、大きさの割には容量が大きく、しかも性能が良好なため、好んで使用されている。このタンタルコンデンサの陽極体としてタンタル粉の焼結体が一

般的に使用されている。タンタルコンデンサの容量を上げるためには、焼結体重量を増大させる必要がある。

【0003】

焼結体重量を増加させる方法では、コンデンサの形状が必然的に増大し小型化の要求を満たさない。これらの欠点を解決する研究の一つとして、タンタルより誘電率の大きい材料を用いた粉の焼結体のコンデンサが考えられている。これらの誘電率の大きい材料としてニオブやチタンなどがある。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、これらの材料から作製した焼結体は「比漏れ電流値」が大きく満足のいくものではなかった。ニオブやチタンでは誘電率が高いため大容量のコンデンサを得ることが可能であるが、「比漏れ電流値」が良好なことが良好な信頼性を有するコンデンサを得るための重要な条件となる。容量あたりの漏れ電流値すなわち「比漏れ電流値」を評価することにより実用可能な漏れ電流値以下に抑えた状態で大容量が得られるかどうかを評価できる。

【0005】

ここで、焼結体の表面に電解酸化で誘電体層を形成させたものにおいて、室温にて化成電圧の70%の電圧を3分間印加し続けた時の漏れ電流値を、該電解酸化時の化成電圧と容量の積を用いて、割った値を比漏れ電流値と定義する。すなわち、比漏れ電流値＝ $(LC / (C \times V))$ 、 $(LC$ ：漏れ電流値、 C ：容量、 V ：化成電圧)と定義する。

【0006】

タンタル粉を使用した焼結体の場合、たとえば昭和キャボットスーパーメタル社の「CAPCITOR GRADE TANTALUM」のカタログ記載の容量と漏れ電流値より比漏れ電流値を求めると1500 $[pA / (\mu F \cdot V)]$ 以下であり、さらに一般にそれを保証する比漏れ電流の実測値はカタログ値の1/3～1/4以下といわれており400 $[pA / (\mu F \cdot V)]$ 以下が好ましい値である。しかし、従来のニオブ粉やチタン粉を使用した焼結体の場合この好ましい値を大きく超すためそれらの焼結体を使用して作製したコンデンサは、信頼性

が無く実用化されなかった。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、鋭意検討し、比漏れ電流値の小さいコンデンサ用ニオブ焼結体を提供するニオブ粉を開発し本発明を完成するに至った。

- 1) 上記課題を解決する第1の発明は、窒化量が500重量ppm以上で7000重量ppm以下であって、平均粒径が $0.2\mu\text{m}$ 以上で $3\mu\text{m}$ 未満であるニオブ粉である。
- 2) 上記課題を解決する第2の発明は、ニオブ粉を用いた焼結体において、比漏れ電流値が $400[\text{pA}/(\mu\text{F}\cdot\text{V})]$ 以下である焼結体である。
- 3) 上記課題を解決する第3の発明は、上記1)に記載のニオブ粉を用いた焼結体である。
- 4) 上記課題を解決する第4の発明は、 $400[\text{pA}/(\mu\text{F}\cdot\text{V})]$ 以下である比漏れ電流値を有する上記3)に記載の焼結体である。
- 5) 上記課題を解決する第5の発明は、 $200[\text{pA}/(\mu\text{F}\cdot\text{V})]$ 以下である比漏れ電流値を有する上記3)に記載の焼結体である。
- 6) 上記課題を解決する第6の発明は、上記2)～5)のうちいずれかひとつに記載の焼結体を一方の電極とし、その表面上に形成された誘電体と、他方の電極とから構成されたコンデンサである。
- 7) 上記課題を解決する第7の発明は、電解酸化により形成した酸化ニオブを誘電体として有することを特徴とする上記6)に記載のコンデンサである。

【0008】

本発明の作用について推定する。コンデンサの容量は一般に次式で表される。

$$C = \epsilon \times (S / d)$$

(C：容量、 ϵ ：誘電率、S：比面積、d：電極間距離)

ここで、 $d = k \times V$ 、(k：定数、V：化成電圧)であるので、

$$C = \epsilon \times (S / (k \times V)) \text{ となり、さらに } C \times V = (\epsilon / k) \times S \text{ となる。}$$

このとき、比漏れ電流値 $= (LC / (C \times V))$ 、(LC：漏れ電流値)と定義

$$\text{すると、さらに、比漏れ電流値} = (LC / (C \times V)) = (LC / ((\epsilon / k)))$$

×S))と表すことができる。

【0009】

この式から、比漏れ電流値を小さくするためには、LCを小さくする方法、($C \times V$)を大きくする方法、 ϵ を大きくする方法、またはSを大きくする方法のいずれかを選択することができると考えた。

【0010】

本発明では、焼結体を作製するニオブ粉の平均粒径を $3\mu\text{m}$ 未満にしたことにより粉体の比表面積を大きくすることができた。その結果、前記した比漏れ電流値を与える分母である($C \times V$)の値は大きなものとできたと推定する。しかし、ニオブ粉の平均粒径を $0.2\mu\text{m}$ 未満にすると前述したように該粉体から焼結体を作製した場合、陰極材の含浸が困難になるためその結果容量を大きくすることが出来ず逆に($C \times V$)の値を大きくできなくなり実用に適さない。以上より本発明のニオブ粉は平均粒径が $0.2\mu\text{m}$ 以上 $3\mu\text{m}$ 未満という値であるため比漏れ電流値は小さくなる領域にすることができたと推定される。

【0011】

一方、ニオブは、タンタルと比較して酸素元素との結合力が大きいため電解酸化皮膜中の酸素が内部のニオブ金属側に拡散し易い。しかしながら、本発明における焼結体は、ニオブ粉末の一部が窒素と結合しているため電解酸化皮膜中の酸素が内部のニオブ金属と結合しにくくなり、ニオブ金属側への拡散が抑制される。その結果、電解酸化皮膜の安定性を保つことが可能となりLCを低下させる効果が得られるものと推定される。さらに本発明のニオブ粉は窒化量が500以上で7000重量ppm以下のニオブ粉であることから分子である漏れ電流値自身が特異的に小さな値をしめす。このことから本発明の焼結体の比漏れ電流値は特に小さな値を示すようになると推定される。

【0012】

本発明で作製した焼結体は前述した比漏れ電流値が良好であり、好ましい値である400 [$\text{pA} / (\mu\text{F} \cdot \text{V})$] 以下という数値を示す。さらに本発明ではニオブ粉の窒化量と平均粒径を最適化することにより該比漏れ電流値を200 [$\text{pA} / (\mu\text{F} \cdot \text{V})$] 以下にすることも可能である。

【0013】

【発明の実施の形態】

本発明の焼結体を得るための一形態を説明する。焼結体を作製するための原料であるニオブ粉は、平均粒径が $0.2\mu\text{m}$ 以上で $3\mu\text{m}$ 未満である。比漏れ電流をより小さくする点から、 $0.5\mu\text{m}$ 以上で $2\mu\text{m}$ 未満であるのがより好ましい。 $0.2\mu\text{m}$ 未満であると、該粉体から焼結体を作製しコンデンサを形成する場合、該焼結体内部の細孔が小さすぎるために、後記する陰極材の含浸が困難になる。また、平均粒径が $3\mu\text{m}$ 以上であると望ましい比漏れ電流値を示す焼結体を作製することが困難である。本発明でのニオブ粉の平均粒径とは、粒度分布測定器（商品名「マイクロトラック」）を用いて測定した D_{50} 値（累積重量%が50重量%である粒径値）のことである。このような平均粒径を有するニオブ粉は、たとえばフッ化ニオブ酸カリのナトリウム還元物の粉碎による方法、ニオブインゴットの水素化物の粉碎および脱水素による方法、酸化ニオブの炭素還元による方法等によって得ることができる。たとえばニオブインゴットの水素化物の粉碎および脱水素から得る方法の場合、ニオブインゴットの水素化量と粉碎時間、粉碎装置などを調製することにより、希望の平均粒径を有するニオブ粉を得ることができる。

【0014】

これらの方法によって得られたニオブ粉には、原料、還元剤および使用機器から不純物が混入していると考えられる。代表的なものに、元素M（Mは、鉄、ニッケル、コバルト、シリコン、ナトリウム、カリウム、およびマグネシウム）がある。前述したニオブ粉を、たとえば、フッ酸、硝酸、硫酸、塩酸のうち少なくとも一つを含んだ酸およびアルカリを、または前記酸、アルカリおよび過酸化水素水を、順次使用もしくは共用して洗浄を繰り返し除去することができる。たとえば、硫酸で十分に洗浄した後、この硫酸根を除去するために、アルカリで中和させた後、水洗を繰り返すことができる。また、硝酸を使用する場合、同時に過酸化水素水を共用することにより、粉の硝酸による酸化を防ぐことができるので好都合である。洗浄方法としては、前記した試薬中で、適当な、すなわち不純物の含有量が所定量以下になるまでの時間、粉を攪拌して抜き出す方法を採用し

てもよい。

【0015】

さらに、本発明では不純物量を低く抑えることがより好ましい。従来では粉体の比面積に比例して表面上の不純物量が多くなるため「比漏れ電流値」を与える分子の「漏れ電流値 (LC)」は分母の「 $(C \times V)$ の値」より大きくなる傾向があるが、本発明では不純物量を低く抑えることにより分母の「 $(C \times V)$ の値」の増加量を分子の「漏れ電流値 (LC)」のそれより、従来より大きくすることが出来る。ニオブ粉中に存在する不純物である元素Mは、それを含有するニオブ粉を用いてコンデンサを作製した時に、誘電体層内に入り込み、電圧を印加した際に電荷の異常集中の原因となり、その結果、コンデンサの比漏れ電流値が大きくなるものと想定される。よって、好ましくは元素Mの各々の含有量を 100 重量 ppm 以下または総和の含有量が 350 重量 ppm 以下にすることにより、前記誘電体層への影響を緩和することができる。元素Mの各々の含有量は、より比漏れ電流値を小さくするには、好ましくは 70 重量 ppm 以下に、より好ましくは 30 重量 ppm 以下にすることができる。総和の含有量は、より比漏れ電流値を小さくするには、好ましくは 300 重量 ppm 以下に、より好ましくは 200 重量 ppm 以下にすることができる。

【0016】

本発明のニオブ粉は前記平均粒径を有する粉体であって、さらに 500 重量 ppm 以上で 7000 重量 ppm 以下の窒化量を有する。比漏れ電流をより小さくする点から、1000 重量 ppm 以上で 3000 重量 ppm 以下の窒化量が好ましい。窒化量が 500 重量 ppm 未満あるいは 7000 重量 ppm を越えると良好な比漏れ電流値を有する目的とする焼結体を得ることは困難である。ここで、窒素量はニオブ粉に吸着した状態のものではなく確実に窒化したものである。

【0017】

ニオブ粉の窒化は、液体窒化、イオン窒化、ガス窒化などのうちいずれかあるいはそれらの組み合わせた方法で実施することができる。窒素ガス雰囲気によるガス窒化処理は、装置が簡便で操作が容易なため好ましい。たとえば窒素ガス雰囲気によるガス窒化方法は、前記ニオブ粉を窒素雰囲気中に放置することによっ

て達成される。窒化する雰囲気温度は 2 0 0 0 °C 以下放置時間は数 1 0 時間以内で目的とする窒化量のニオブ粉が得られる。高温で処理することにより処理時間を短くすることができる。

【0 0 1 8】

前記ニオブ粉の窒化量を比漏れ電流値をより好ましくするために 5 0 0 ~ 7 0 0 0 重量 p p m の範囲に入るように、被窒化物の粒径測定後、窒化温度と窒化時間を予備実験等で確認した条件で管理することができる。

【0 0 1 9】

本発明のニオブ粉を用いた焼結体は前述したニオブ粉を焼結して製造する。焼結体の製造方法の一例を以下に示す。なお焼結体の製造方法はこの例に限定されるものではない。例えばニオブ粉を所定の形状に加圧成型した後 $1 \sim 1 \times 10^{-6}$ Torr で数分～数時間、5 0 0 ~ 2 0 0 0 °C で加熱して得られる。

【0 0 2 0】

前述した焼結体を一方の電極とし他方の電極の間に介在した誘電体とからコンデンサを製造することができる。コンデンサの誘電体として酸化ニオブがあげられる。たとえば、酸化ニオブは一方の電極であるニオブ焼結体を電解液中で化成することによって得られる。ニオブ電極を電解液中で化成するには通常プロトン酸水溶液、例えば 0 . 1 % りん酸水溶液または硫酸水溶液を用いて行われる。ニオブ電極を電解液中で化成して酸化ニオブ誘電体を得る場合本発明のコンデンサは電解コンデンサとなりニオブ側が陽極となる。

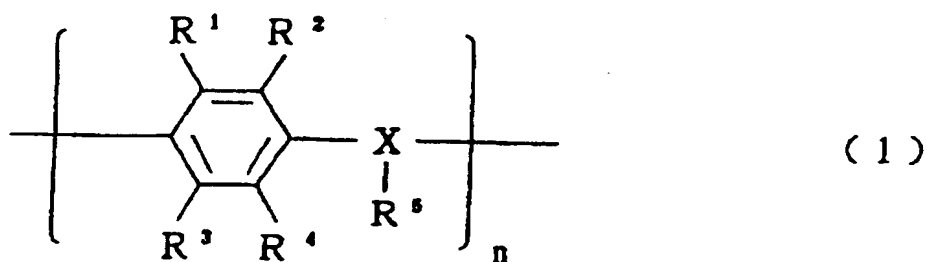
【0 0 2 1】

一方、本発明のコンデンサの他方の電極は格別限定されるものではなく、例えば、アルミ電解コンデンサ業界で公知である電解液、有機半導体および無機半導体から選ばれた少なくとも一種の化合物が挙げられる。電解液の具体例としてはイソブチルトリプロピルアンモニウムボロテトラフルオライド電解質を 5 重量% 溶解したジメチルホルムアミドとエチレングリコールの混合溶液、テトラエチルアンモニウムボロテトラフルオライドを 7 重量% 溶解したプロピレンカーボネートとエチレングリコールの混合溶液等が挙げられる。有機半導体の具体例としては、ベンゾピロリン四量体とクロラニルからなる有機半導体、テトラチオテトラ

センを主成分とする有機半導体、テトラシアノキノジメタンを主成分とする有機半導体、下記一般式(1)または(2)で表される高分子にドーパントをドーブした電導性高分子を主成分とした有機半導体が挙げられる。無機半導体の具体例としては二酸化鉛または二酸化マンガンの主成分とする無機半導体、四三酸化鉄からなる無機半導体などが挙げられる。このような半導体は単独でも、または二種以上組み合わせて使用しても良い。

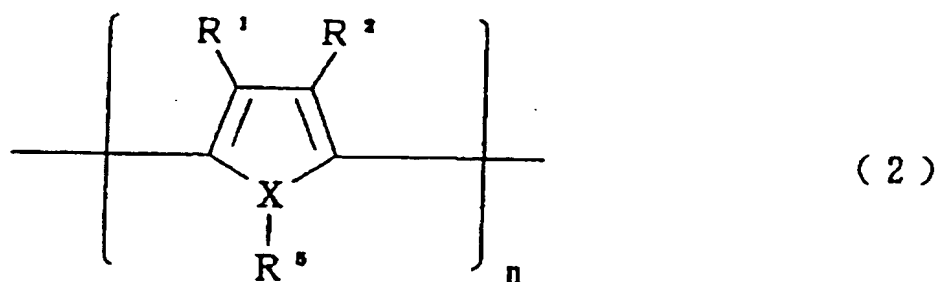
【0022】

【化1】



【0023】

【化2】



【0024】

式(1)および(2)において、R¹～R⁴は水素、炭素数1～6のアルキル基または炭素数1～6のアルコキシ基を表し、これらは互いに同一であっても相違してもよく、Xは酸素、イオウまたは窒素原子を表し、R⁵はXが窒素原子のときのみ存在して水素または炭素数1～6のアルキル基を表し、R¹とR²およびR³とR⁴は互いに結合して環状になっていても良い。式(1)または(2)で表される高分子としては、例えば、ポリアニリン、ポリオキシフェニレン、ポリフェニレンサルファイド、ポリチオフェン、ポリフラン、ポリピロール、ポリ

メチルピロール、およびこれらの高分子の誘導体などが挙げられる。

【0025】

上記有機半導体および無機半導体として、電導度 $10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1} \sim 10^3 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ の範囲のものを使用すると、作製したコンデンサのインピーダンス値がより小さくなり、高周波での容量をさらに一層大きくすることができる。

【0026】

さらに他方の電極が固体の場合には、例えば他方の電極上にカーボンペースト、銀ペーストを順次積層し、エポキシ樹脂のような材料で封口してコンデンサが構成される。このコンデンサは、ニオブ焼結体と一体に焼結成型された、または後で溶接されたニオブまたはタンタルリードを有していてもよい。また他方の電極が液体の場合には、前記両極と誘電体から構成されたコンデンサを、例えば、他方の電極と電気的に接続した缶に収納してコンデンサが形成される。この場合、ニオブ焼結体の電極側は、前記したニオブまたはタンタルリードを介して外部に導出されると同時に、絶縁性ゴム等により、缶との絶縁がはかられるように設計されている。

【0027】

以上説明した本発明に従って製造した比漏れ電流値の良好な焼結体を用いてコンデンサを作製することにより漏れ電流値の小さい信頼性の良好なコンデンサを得ることができる。

【0028】

【実施例】

以下本発明の具体例についてさらに詳細に説明する。粉体の窒化量は次のように測定した。熱伝導度から窒素量を求める L E C O 社製酸素窒素量測定器を用いて粉体の窒素量を求め、別途測定した粉体の質量との比を窒化量とした。焼結体の容量は次のように測定した。室温において、30%硫酸中に浸漬させた焼結体と硫酸液中に入れたタンタル材の電極と間に H P 製 L C R 測定器を接続して測定した 120 kHz での容量を焼結体の容量とした。焼結体の漏れ電流 (L C) は次のように測定した。室温において、20%りん酸水溶液中に浸漬させた焼結体とりん酸水溶液中に入れた電極と間に誘電体作製時の化成電圧の 70% の電圧の

直流電圧を 3 分間印可し続けた後に測定された電流値を焼結体の漏れ電流値とした。本発明では、1 4 [V] の電圧を印加した。

【0 0 2 9】

チップに加工したコンデンサの容量は次のように測定した。室温において、作製したチップの端子間に H P 製 L C R 測定器を接続して測定した 1 2 0 k H z の容量をチップに加工したコンデンサの容量とした。チップに加工したコンデンサの漏れ電流は以下のように測定した。定格電圧値 (2 . 5 [V]、4 [V]、6 . 3 [V]、1 0 [V]、1 6 [V]、2 5 [V] 等) のうち誘電体作製時の化成電圧の約 1 / 3 ~ 約 1 / 4 に近い直流電圧を、室温において、作製したチップの端子間に 1 分間印可し続けた後に測定された電流値をチップに加工したコンデンサの漏れ電流値とした。本発明では、6 . 3 [V] の電圧を印加した。

【0 0 3 0】

試験例 1 ~ 6

ニッケル製るつぼ中に 8 0 ℃で十分に真空乾燥したフッ化ニオブ酸カリ 2 0 g とナトリウムをフッ化ニオブ酸カリの 1 0 倍モル量を投入しアルゴン雰囲気中 1 0 0 0 ℃で 2 0 時間還元反応をおこなった。反応後冷却させ還元物を水洗した後、9 5 % 硫酸、水で順次洗浄した後真空乾燥した。さらにシリカアルミナボール入りアルミナポットのボールミルを用いて 4 0 時間粉碎した後、粉碎時の不純物除去のために 5 0 % 硝酸と 1 0 % 過酸化水素水の 3 : 2 (重量比) 混合液中に浸漬し攪拌した。その後 p H 7 になるまで十分に水洗して真空乾燥した。作製したニオブ粉の平均粒径は 2 . 6 μ m であった。引き続いてこのニオブ粉を容器中に窒素を満たして窒素雰囲気中に表 1 に示した温度で 2 時間放置して窒化した。表 1 に測定した窒化量を記した。続いて各ニオブ粉を 0 . 3 m m ϕ のニオブ線とともに成型しおおよそ大きさ 0 . 3 \times 0 . 1 8 \times 0 . 4 5 m m の成型体 (約 0 . 1 g) とした。次にこれらの成型体を $3 \times 1 0^{-5}$ T o r r の真空下 1 3 0 0 ℃で 3 0 分放置することにより焼結体を得た。得られた焼結体を、0 . 1 % りん酸水溶液にて、温度条件 8 0 ℃にて、2 0 0 分間 2 0 [V] の電圧で化成することにより表面に酸化ニオブの誘電体層を形成した。この後 3 0 % 硫酸中での容量と、2 0 % りん酸水溶液にて、室温にて、1 4 [V] の電圧を 3 分間印加後の漏れ

電流（以下「L C」と略す。）を各々測定しその結果を表 1 に示した。また表 1 には比漏れ電流値も併記した。

【 0 0 3 1 】

試験例 7 ～ 1 7

S U S 3 0 4 製の反応容器に 2 0 mm ϕ のニオブ棒を 2 0 g 投入し一度真空（約 6×10^{-4} T o r r）にして脱気した後 8 0 0 $^{\circ}$ C に温度上昇させた。続いて水素を導入した後、3 5 0 $^{\circ}$ C で 5 0 時間水素を導入し続けた。冷却後水素化されたニオブ塊を、鉄製ボールを入れた S U S 3 0 4 製の容量 1 リットルのポットに入れ 1 0 時間粉碎した。さらにこの粉碎物を前述した S U S 3 0 4 製の反応器に入れ、再度、前述した条件で水素化した。次に S U S 3 0 4 製の湿式粉碎機（商品名「アトライタ」）に、この水素化物を水で 2 0 v o l % のスラリー状にしたものおよびジルコニアボールを入れ湿式粉碎した。この時粉碎時間を表 1 に示したように変化させることにより平均粒径が異なるニオブ粉を作製した。各ニオブ粉を 9 5 % 硫酸、水、3 0 % フッ酸と 5 0 % 硝酸の 1 : 1（重量比）混合液、水で順次洗浄した後真空乾燥することにより不純物を除いた。次に試験例 1 または 2 または 3 と同様にして窒化、成型、焼結をおこない焼結体を得た。ただし、試験例 1 6 ～ 1 7 では焼結温度を 1 2 0 0 $^{\circ}$ C にした。各例の窒化条件と測定した窒化量を表 1 に併記した。また各例の測定した容量、L C および比漏れ電流値を表 1 に示した。

【 0 0 3 2 】

原子吸光分析により求めた、試験例 1 ～ 1 7 のニオブ粉中に含有される元素 M の重量を表 2 に示した。

【 0 0 3 3 】

【表1】

	粉体製造方法	粉碎時間 [hr]	平均粒径 [μm]	窒化温度 [$^{\circ}\text{C}$]	窒化量 [重量ppm]	容量 [μF]	LC値 [μA]	比漏れ電流値 [$\text{pA}/(\mu\text{F}\cdot\text{V})$]
試験例 1	フツ化 ニオブ酸カリの 還元物の 粉碎	40	2.6	200	300	225	4	890
試験例 2			2.6	300	1000	227	1.5	330
試験例 3			2.6	400	3000	224	1	220
試験例 4			2.6	500	7000	220	1.5	340
試験例 5			2.6	550	14000	222	3	680
試験例 6			2.6	600	20000	221	5	1130
試験例 7	ニオブ インゴットの 水素化物の 粉碎	1	3.5	200	200	174	8	2300
試験例 8		1	3.5	300	700	173	3	870
試験例 9		1	3.5	400	2300	175	2	570
試験例 10		2	1.7	200	600	310	2	320
試験例 11		2	1.7	300	1800	308	1	160
試験例 12		2	1.7	400	4500	306	2	330
試験例 13		3	1.1	200	1100	450	1	110
試験例 14		3	1.1	300	1900	448	1	110
試験例 15		3	1.1	400	5800	454	2	220
試験例 16		5	0.7	300	3000	590	2	170
試験例 17		18	0.2	300	3800	970	3	150

【0034】

【表2】

	元素Mの含有量[wtppm]							
	Fe	Ni	Co	Si	Na	K	Mg	総和
試験例 1	50	50	20	60	20	50	20	270
試験例 2	50	50	20	60	20	50	20	270
試験例 3	50	50	20	60	20	50	20	270
試験例 4	50	50	20	60	20	50	20	270
試験例 5	50	50	20	60	20	50	20	270
試験例 6	50	50	20	60	20	50	20	270
試験例 7	20	20	15	30	5	5	5	100
試験例 8	20	20	15	30	5	5	5	100
試験例 9	20	20	15	30	5	5	5	100
試験例 10	20	20	20	30	5	5	5	105
試験例 11	20	20	20	30	5	5	5	105
試験例 12	20	20	20	30	5	5	5	105
試験例 13	20	20	20	30	5	5	5	105
試験例 14	20	20	20	30	5	5	5	105
試験例 15	20	20	20	30	5	5	5	105
試験例 16	30	30	20	30	5	5	5	125
試験例 17	35	35	20	30	5	5	5	135

【0035】

試験例 18～23

試験例 18は試験例 1と、試験例 19は試験例 2と、試験例 20は試験例 3と、試験例 21は試験例 4と、試験例 22は試験例 5と、試験例 23は試験例 6とそれぞれ同様な方法で得た焼結体を各50個用意した。これらの、焼結体を0.1%りん酸水溶液中で200分間電解化成(20V)して表面に誘電体酸化皮膜を形成した。次に、硝酸マンガン水溶液に浸漬後220℃で30分間加熱することを繰り返して、誘電体酸化皮膜上に他方の電極層として二酸化マンガン層を形成した。引き続き、その上に、カーボン層、銀ペースト層を順次に積層し、次に、リードフレームを載せた後、全体をエポキシ樹脂で封止して、チップ型コンデンサを作製した。

【0036】

試験例 24～27

試験例 24 は試験例 8 と、試験例 25 は試験例 15 と、試験例 26 は試験例 16 と、試験例 27 は試験例 17 とそれぞれ同様な方法で得た焼結体を各 50 個用意した。次に試験例 18 と同様にして、誘電体酸化皮膜を形成した後 35% 酢酸鉛水溶液と 35% 過硫酸アンモニウム水溶液の 1:1 (容量比) 混合液に浸漬し 40℃ で 1 時間反応させることを複数回繰り返して、誘電体酸化皮膜上に他方の電極層として二酸化鉛と硫酸鉛の混合物 (二酸化鉛が 94 重量%) 層を形成した。引き続き、その上にカーボン層、銀ペースト層を順次に積層し、次にリードフレームを載せた後、全体をエポキシ樹脂で封止して、チップ型コンデンサを作製した。

【0037】

試験例 18～27 で作製したコンデンサの容量と LC 値の平均値 (n = 各 50 個。なお LC 値は、室温で 6.3 [V] 1 分間印加後の測定値) を表 3 に示した。

【0038】

【表 3】

	焼結体		チップ	
	比漏れ電流値 [pA/(μ F \cdot V)]		LC値 [μ A]	容量 [μ F]
試験例 18	890		18.9	210
試験例 19	330		1.0	212
試験例 20	220		0.9	208
試験例 21	340		1.1	205
試験例 22	680		17.6	218
試験例 23	1130		34.2	206
試験例 24	870		15.0	151
試験例 25	220		1.6	411
試験例 26	170		2.3	526
試験例 27	150		3.5	809

【0039】

表 1 に記載の試験例 2 ～ 4 と試験例 1、5、6 の比較、試験例 7 ～ 9 と、試験例 10 ～ 12、試験例 13 ～ 15、試験例 16、試験例 17 を各々比較することにより、窒化量が 500 以上で 7000 重量 ppm 以下であって平均粒径が 0.2 以上で 3 μ m 未満であるニオブ粉から作製された焼結体は比漏れ電流値が良好であることが分かる。又、表 3 に記載した各例のコンデンサチップに加工したときの LC 値を比較すると焼結体の比漏れ電流値が 400 [pA/(μ F \cdot V)] 以下のものほどその数値が小さく、一般に好ましいといわれているチップ時の漏れ電流値 (= 0.01 \times 容量 \times 印可電圧) 以下となり信頼性が良好であることがわかる。

【0040】

【発明の効果】

本発明のニオブ粉を使用した焼結体は比漏れ電流値が良好であり該焼結体から作製したコンデンサの LC 値は小さく信頼性の大きなコンデンサとなる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 比漏れ電流値の小さいコンデンサ用ニオブ焼結体、それに用いるニオブ粉及びそのコンデンサを提供する。

【解決手段】 窒化量が 5 0 0 以上で 7 0 0 0 重量 p p m 以下であって、平均粒径が 0 . 2 以上で 3 μ m 未満であるニオブ粉を使用する。そのニオブ粉を用いてニオブ焼結体およびコンデンサを構成する。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	平成11年 特許願 第201058号
受付番号	59900679854
書類名	特許願
担当官	濱谷 よし子 1614
作成日	平成11年 7月28日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成11年 7月15日
【特許出願人】	
【識別番号】	000002004
【住所又は居所】	東京都港区芝大門1丁目13番9号
【氏名又は名称】	昭和電工株式会社
【代理人】	申請人
【識別番号】	100094237
【住所又は居所】	東京都港区芝大門1丁目13番9号 昭和電工株 式会社内
【氏名又は名称】	矢口 平

次頁無

特願平 1 1 - 2 0 1 0 5 8

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 2 0 0 4]

1. 変更年月日	1 9 9 0 年 8 月 2 7 日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都港区芝大門 1 丁目 1 3 番 9 号
氏 名	昭和電工株式会社